

⑤ Int. Cl.
C 23 c 13/02
C 22 c 1/00

⑥ 日本分類
12 A 25
13(7) D 61
10 A 32

⑨ 日本国特許庁

⑩ 特許出願公告

昭49-34573

特許公報

⑪ 公告 昭和49年(1974)9月14日

発明の数 1

(全18頁)

1

2

⑫ 真空蒸着法による単元系もしくは複元系材料の
製造方法

⑬ 特願 昭45-97169

⑭ 出願 昭45(1970)11月6日 5

⑮ 発明者 深瀬茂雄

国分寺市東恋ヶ窓1の280株式
会社日立製作所中央研究所内

同 川辺潮

同所

同 工藤実弘

同所

同 士井俊雄

同所

⑯ 出願人 株式会社日立製作所

東京都千代田区丸の内1の5の1

⑰ 代理人 弁理士 薄田利幸

図面の簡単な説明

第1図イは従来の3元系材料を得るための一方
法の原理説明図、同図ロはそれにおいて得られる
3元系材料の濃度分布を示す線図、第2図イは従
来の2元系材料を得るための一方法の原理説明図、
同図ロはそれにおいて得られる材料の濃度分布を
示す線図、第3図イは従来の2元系材料を得るた
めの他の一方法の原理説明図、同図ロはそれにお
いて得られる材料の濃度分布を示す線図、第4図
イは従来の3元系材料を得るための他の一方法の
原理説明図、同図ロはそれにおいて得られる材料
の濃度分布を示す線図である。つぎに、第5図イ
は本発明の方法により1元系材料を得る場合の原
理説明図、同図ロはそれにおいて得られる蒸着膜
の膜厚分布を示す線図、第6図はくさび状開口部
を有するマスクを用いる場合の原理説明図、第7
図イ、ロ、ハ、第8図イ、ロおよび第9図イ、ロ
はいずれもマスク開口部形状の他の一例を示す図、
第10図および第11図はそれぞれ蒸着基板形状

の他の一例を示す図、第12図および第13図は
いずれも複数の蒸発源と複数の開口部を組合せて
用いる場合の原理説明図である。また、第14図
イおよび第15図イはいずれも本発明の方法によ
り2元系材料を得る場合の原理説明図、第14図
ロおよび第15図ロは上記の各場合に得られる蒸
着膜の濃度分布を示す線図、第16図、第17図、
第18図および第19図はいずれも本発明により
2元系材料を得る場合の他の配置構成の説明図で
ある。さらに、第20図イは本発明の方法によ
り3元系材料を得る場合の原理説明図、同図ロはそ
れにおいて得られる蒸着膜の濃度分布を示す線図、
第21図は同じく3元系材料を得る場合の他の配
置構成の説明図、第22図はマスクの開口部形状
の他の一例を示す図、第23図は3元系材料を得
る場合のさらに他の配置構成を示す図、第24図
は3元系材料を得る場合の基板に対する開口部と
蒸発源の配置関係の説明図である。なお、第25
図イは本発明の第1の実施例において得られた

Pb-In系蒸着膜の濃度分布を示す線図、同図ロ
はその格子定数の分布を示す線図、同図ハはその
超電導臨界温度の変化を示す線図であり、第26
図は本発明の第2の実施例において得られたPb-
In-Sn系蒸着膜の濃度分布と超電導臨界温度の
分布を示す線図である。

発明の詳細な説明

本発明は真空蒸着法によつて単元系もしくは複
元系の材料を製造する方法に関し、とくに蒸着基
板上の位置に応じて各成分材料の膜厚もしくは組
成比率が直線的に変化するような材料を1枚の蒸
着膜として得る方法に関するものである。

例えば、冶金学の分野において新しい合金材料
を開発しようとする場合には、各成分材料の組成
比率を広範囲にわたつて変化させ、果してどのよ
うな組成比率の範囲において最良の特性が得られ
るかを試験してみる必要がある。ところで、従来
のように、各成分材料の組成比率が異なる毎に別

別の試料を調製してやるのでは、この試料作成作業にあまりにも多くの時間と労力を費してしまうこととなり、これが新材料の開発を困難にする一因ともなつている。

このため、最近では真空蒸着法によつて一枚の基板上に複数の成分材料を同時に蒸着させるに際して、基板上の位置に応じて各成分材料の蒸着量を変化させることにより、各成分材料の組成比率が蒸着位置に応じて広範囲にわたつて変化するような蒸着膜を得、これを試料として用いる方法が提案されている。

その1は、米国のKENNEDYらの報告(J. Applied Physics Vol.36. No.12, 1965, P.3808)に見られるものであり、第1図イに示すように、3種類の蒸発源A, B, Oを三角形の蒸着基板Pの頂点a, b, cの直下にそれぞれ配置し、基板P上の位置に応じて各蒸発源からの距離および傾斜角が変化することを利用して、各成分材料の組成比率(以下単に濃度といふ)が場所によつて変化する(つまり濃度分布のある)蒸着膜を得る方法である。しかしながら、この方法によつて得られる各成分材料の濃度分布は、第1図ロにその一例を示すように、通常用いられてゐる3元系状態図のものと比べて分布の直線性が著しく悪いものとなる。つまり、基板上の位置と各成分材料の濃度とが直線的な比例関係にないので、得られた蒸着膜の位置と材料組成との対応をつけにくい欠点がある。

その2は、特公昭43-27926号に見られる方法であり、複数種の帯状蒸発源をほぼ平行または放射状に配列し、該蒸発源のほぼ垂直方向に蒸着基板を配置し、端面にエッジ効果を有する遮蔽板を前記蒸発源と基板との間に相互に半陰影を画くように設け、各蒸発源の半陰影が基板上で互いに反対向きに重なり合うようにして、各蒸発源を同時に蒸発せしめ、もつて基板上に各蒸発源の長手方向に向つて直線的に成分濃度の変化する複元系材料の蒸着膜を得るようにしたものである。

例えば2元系の場合には、第2図イに示すよう⁴⁰に、直線状蒸発源A, Bを左右一直線上に配列し、これと基板Pとの間にそれぞれ蒸発源A, Bと直角方向(紙面と直角方向)にのびてゐる直線状端面a, bを有する遮蔽板Qa, Qbを設け、端面aによる蒸発源Aの半陰影と端面bによる蒸発源B

の半陰影とが基板上で互いに反対向きに重なり合うようにして、蒸発源A, Bから別々の試料を同時に蒸発せしめて、基板P上に蒸着せしめる。しかるべきは、基板P上には第2図ロに示すような直線状の濃度分布をもつ2元系材料の蒸着膜が得られる。

また、第3図イに示すように、左右両端に蒸発源と直角な端面a', b'をもつ遮蔽板Qを用い、該遮蔽板Qの外周を蒸発物質の通路としたものにおいても、蒸発源A, Bの半陰影を基板P上で互いに重なり合うようにすることによつて第3図ロに示すような直線的な濃度分布をもつ2元系材料の蒸着膜が得られる。

なお、3元系の場合には、第4図イに示すごとく、蒸発面R上の1点uを中心として3種の蒸発源A, B, Oを互いに120°ずつずらせて放射状に配列し、その上方に正三角形の遮蔽板Qを配置し、さらにその上方に正三角形の蒸着基板Pを遮蔽板Qと逆向きに配置して、遮蔽板Qの3辺b'c', c'a', a'b'によってそれぞれ面かれる蒸着源A, B, Oの半陰影が基板P上で互いに重なり合うようになる。しかるべきは、基板P上には第4図ロに示すような3元状態図型の濃度分布をもつ蒸着膜が得られる。

このように、特公昭43-27926号の方法においては、基板の寸法に比べ蒸発源と基板との距離を十分大きくとつておくことを条件として、各蒸発源の長手方向に向つて直線的な濃度勾配をもつ複元系材料の蒸着膜が得られる。しかしながら、この方法においては、遮蔽板の端面によつて基板上に形成される蒸発源の半陰影を利用して各蒸着源の長手方向に濃度勾配をもたせているため、所望の寸法および濃度分布の蒸着膜を得るために各蒸発源の長さとその両端位置を正確に決めてやる必要があり、蒸発源の製作精度の点で難点がある。

本発明は、このような点に鑑みてなされたもので、上述したような半陰影効果を用いることなく、⁴¹個もしくは複数個の任意長さの直線状蒸発源を用いて、上記各蒸着源と直角な方向に直線的に蒸着膜厚もしくは成分濃度の変化する単元系もしくは複元系材料の蒸着膜を得ることのできる新規かつ独自の方法を提供することを目的とするものである。

すなわち、本発明は1個または複数個の直線状蒸発源と单一の蒸着基板との間に各対応する蒸発源と平行な方向に測つた開口幅が直線的に変化するような1個または複数個の三角形状（もしくはくさび状）の開口部を有するマスクを設け、上記各蒸発源からの蒸発物質を各対応する開口部を通して上記基板上に蒸着せしめることにより、上記基板上に前記の各蒸発源と直角な方向に直線的に蒸着膜厚もしくは成分濃度の変化する単元系もしくは複元系材料の蒸着膜を形成せしめることを特徴とするものである。

つまり、本発明においては、基板上から各対応する三角形状（もしくはくさび状）の開口部を通して各蒸着源を覗きみる際、基板上における視点を上記各蒸着源と直角な方向に移行させるにつれてそこから覗きみることのできる蒸着源の長さが直線的に変化することを利用して、その方向に向つて各蒸発源からの材料の蒸着量（膜厚もしくは濃度）が直線的に変化する蒸着膜を得ることを基本原理とするものである。

以下、本発明の実施の態様につき図面を参照して詳説する。

まず最初に、本発明の方法にしたがつて直線的な膜厚変化を有する1元系材料の蒸着膜を得る場合について説明する。

第5回イは、本発明にしたがつて1元系材料の蒸着膜を得る場合の蒸着装置の原理的配置構成を示すもので、同図中Aは蒸発源、Qはマスク、Pは蒸着基板を示している。基板PとマスクQとは蒸発源Aを含む平面（以下蒸発面といふ）Rと平行に、それぞれそれから h_1 、 h_2 なる間隔をおいて配置され、これらは同一の真空容器（図示せず）内に収容されている。蒸発源Aは直線と直角方向にのばされた幅のせまい直線状のものであり、その蒸発量はどこでも均一なものとする。而して、マスクQには頂点a'（直角方向）と蒸発源Aと平行な底辺b'c'（長さ ℓ_2 ）を有する三角形の開口部Ma'が設けられている。したがつて、蒸発源Aと平行な方向に測つた開口幅は蒸発源Aと直角な方向（直線mの方向）に0から ℓ_2 まで直線的に変化する。なお、蒸発源Aと直角な方向に測つた開口部Ma'の長さは b_2 であるとする。

また、基板Pの蒸発源Aと直角方向（直線nの方向）の長さは d_1 、平行方向の幅は ℓ_1 であり、

$d_2/d_1 = h_2/h_1$ なる関係が成立するものとする。そして、蒸発源Aと開口部Ma'の底辺b'c'（直角方向）と基板Pの右端 p_1 とは互いに同一平面上にあり、また、蒸発源Aと開口部Ma'の頂点a'（直角方向）と基板Pの左端 p_3 とは互いに同一平面上にあるようとする。なお、基板Pと蒸発源Aとの距離 h_1 は基板Pの寸法 d_1 、 ℓ_1 に對して十分大きく（数倍以上に）とつてある。

この状態で蒸発源Aから所望の材料を蒸発させると、基板P上には、第5回ロに示すように、蒸発源Aと直角な方向に直線的に膜厚が変化し、蒸発源Aと平行な方向には膜厚変化のない蒸着膜が得られる。すなわち、いま基板P上に蒸発源Aと直角な方向に p_1 、 p_2 、 p_3 なる3視点を考えた場合、 p_1 点から蒸発源Aを覗うときの実効的な開口幅は ℓ_2 であり、中間点 p_2 からのそれは $\ell_2/2$ 、 p_3 点からのそれは0である。したがつて、 p_1 点からは蒸発源Aのうち $L = \frac{h_1}{h_1 - h_2} \times \ell_2$ なる長さの部分が覗かれ、 p_2 点からは $L/2$ なる長さの部が覗かれ、 p_3 点からは蒸発源Aのいかなる部分も覗けなくなる。而して、基板P上の任意の点の膜厚はその点から開口部Ma'を通して覗くことのできる蒸発源Aの長さに比例するから、 p_1 点での膜厚を100とすると p_2 点での膜厚は50、 p_3 点でのそれは0となる。このように、蒸着膜厚は蒸発源Aに直角な方向に向つて直線的に変化する。

ついで、基板P上に p_1 点を通つて蒸発源Aに平行な直線を考えた場合、この直線上のいずれの点から蒸発源Aを覗うとしても実効的な開口幅は常に ℓ_2 である。したがつて、この線上から覗くことのできる蒸着源の長さは常に L であり、その中心位置だけが基板上の視点位置に対応して蒸発源の長手方向に移行する。また、 p_2 点を通つて蒸発源Aに平行な直線を考えた場合、この直線上のいずれの点に視点を移しても実効的な開口幅は常に $\ell_2/2$ であり、この線上から覗くことのできる蒸着源の長さは常に $L/2$ である。同様に、 p_3 点を通り蒸発源Aに平行な直線上では、どの点からも全く蒸発源を覗くことができない。したがつて、蒸着膜厚は蒸発源Aと平行な方向には全く変化しない。

以上の説明からわかるように、本発明によれば1個の直線状蒸発源と1個の三角形状の開口部を

有するマスクとを用いて基板上において蒸発源と直角な方向に直線的な膜厚変化を有し、蒸発源と平行な方向には膜厚変化のない蒸着膜を得ることができる。而して、本発明の方法においては、従来方法におけるように半陰影部分を用いて蒸着膜の膜厚変化をつけることをしないので、蒸発源の長さに任意性があり、したがつてその製作上の自由度が大である。すなわち、蒸発源の長さは、前述した p_1 点において覗くことのできる長さ $L = \frac{h_1}{h_1 - h_2} \times \ell_2$ [C] 基板 P の幅 ℓ_1 [C] 対応する視野中心のすれ $dL = \frac{h_2}{h_1 - h_2} \times \ell_1$ を加えた値 $\ell_3 = \frac{h_1 \ell_2 + h_2 \ell_1}{h_1 - h_2}$ よりも大でありさえすればいかなる長さでもよい。

なお、基板上の位置によつて蒸発源までの距離および傾斜角が相異することによつて生じる膜厚分布の直線性からのずれを無視し得る程度に小さくするためには、基板の寸法 d_1, ℓ_1 [C] 対して基板距離 h_1 を数倍以上に選ぶのがよい。

一例として、第5図イの配置構成において、
 $h_1 = 30\text{cm}, h_2 = 10\text{cm}, d_1 = 9\text{cm}, \ell_1 = 2\text{cm}$
 $\ell_2 = 2\text{cm}$ とすれば、 $d_2 = 3\text{cm}, L = 3\text{cm}, \ell_3 = 4\text{cm}$ となる。このような設定のもとで、蒸発源 A として、長さ 5 cm 幅 3 mm のポート形ヒータを用いて実際にインジウムを基板 P 上に蒸着させたところ所望どおり第5図ロに示すような直線的膜厚分布を呈するインジウム薄膜が得られた。一般に、高真空の排気系を用い、基板の加熱または冷却などを併行して蒸発物質の基板への付着率を高め、表面移動を少くしてやれば、再現性のよい膜厚分布が得られる。

なお、上記の説明においては、マスクの開口部 Ma として三角形状のものを用いる例について示したが、この開口部はまた第6図に示すように底辺 $b'c'$ を有しないくさび状のものであつてもよい。要は、このくさび状開口の中に頂点 a' から蒸発源 A [C] 直角な方向に測つて $d_2 = h_2 / h_1 \times d_1$ なる範囲にわたつて蒸発源 A と平行な方向に測つた開口幅が直線的に変化する部分 Ma を有していればよい。すなわち、所定寸法の基板 P 上から外れた位置から蒸発源 A のどれだけの長さが覗かれようとはそれは基板 P 上の膜厚分布には無関係であるからである。したがつて、 d_2 なる長さが確保されてさえいれば、それを越える開口部分は有つてもなくてもよいものである。このことからまた、 d_2

を越える開口部分が有つたとしても、その部分はいかなる形状であつてもよいといふことがわかる。第7図イは所要寸法の開口部 Ma をそのままの頂角で右方に延長した例を示し、第7図ロは菱形の開口の半分をもつて所要寸法の開口部 Ma とした例を示し、第7図ハは所要寸法の開口部 Ma の右端を矩形状に延長した例を示す。

また、開口部 Ma は必ずしも頂点 a をとおり蒸発源 A と直角に引かれた直線 m [C] 沿つてのびるものである必要はなく、第8図イ、ロに示すように、直線 m と傾斜する方向にのびているものでもよい。ただし、この場合には、基板 P も同じ方向に傾斜させるか、あるいは蒸発源の長さを十分大きくとする必要がある。

さらに極端な場合には、開口部 Ma は第9図イに示すように途中で不連続に折れ曲つているものでもよく、第9図ロに示すように曲線状に彎曲したものでもよい。要は d_2 なる長さにわたつて開口幅が直線的に変化するものであれば足りる。

このように、蒸発源 A の長さを十分大きくとれば、開口部の形状はかなり任意に選定できる。以下の説明においては主として三角形の開口部を用いる場合について説明するが、本発明は上述したような変形をも含むものであることはいうまでもない。

また、上記の説明においては基板 P として長方形のものを用いる例を示したが、この基板 P の形状もそれ自体単独にもしくは開口部の形状に応じてかなり任意に選定できる。第10図は三角形の基板を用いた例を示し、第11図は同じく三角形の基板を用いたものにおいて開口部 Ma の中心線を m から m'へ傾けたのに伴つて基板 P の方向も n から n'へ傾けた例を示す。

さらに、上記説明においては、1個の蒸発源と1個の開口部を用いる例について示したが、同一材料を蒸発させる複数個の蒸発源とこれに対応する複数個の開口部とを用いてもよい。第12図および第13図はいずれも2個の蒸発源 A, A' と2個の開口部 Ma, Ma' を有するマスクとを用いて单一の基板 P 上に蒸着させる例を示すもので、前者は蒸発源 A, A' を平行に配置した一例、後者は一直線上に配置した一例である。

つきに、上述の原理を応用して成分濃度が直線的に変化する2元系材料の蒸着膜を得る方法につ

いてのべる。

第14図イは、本発明の方法にしたがつて、2元系材料の蒸着膜を得る場合の蒸着装置の原理的配置構成を示すもので、同図中A,Bは互いに異種の材料を蒸発せしめる蒸発源、Ma,Mbはそれぞれ蒸発源A,Bに対応する開口部、Pは蒸発基板を示している。而して、開口部MaとMbとは直線mを中心にして互いに逆向き(背中合せ)に配置されている。ここで、蒸発源A,B間の距離を r_1 ・開口部Ma,Mb間の間隔を r_2 とし、前述した $d_1/d_2 = h_2/h_1$ なる条件の外に、 $(h_1 - h_2)/h_1 = (d_2 + r_2)/r_1$ なる関係をも満すように各部の寸法を設定する。一例として、 $h_1 = 30\text{cm}$, $h_2 = 10\text{cm}$, $d_1 = 9\text{cm}$, $\ell_1 = 2\text{cm}$, $\ell_2 = 2\text{cm}$, $r_1 = 9\text{cm}$ とすれば、 $d_2 = 3\text{cm}$, $\ell_3 = 4\text{cm}$, $r_2 = 3\text{cm}$ となる。

このような条件のもとで、蒸発源A,Bから2種の材料を同時に蒸発させると、基板P上には2種の材料が重なり合つて蒸着され、第14図ロに示すような濃度分布の蒸着膜が得られる。すなわち、蒸発源Aからの材料(A成分)の蒸着量は p_2 点から p_1 点に向つて0から100まで直線的に変化する。また、蒸発源Bからの材料(B成分)の蒸着量は反対に p_1 点から p_2 点に向つて0から100まで直線的に変化する。そして、上記両成分の全蒸着量を重量で等しくとると、得られる濃度分布は重量パーセントで直線状に変化するものとなり、また両成分の全蒸着量を原子数もしくは分子数で等しくとると、得られる濃度分布は原子パーセントもしくは分子パーセントで直線的に変化するものとなる。これはまた、蒸発源A,Bの蒸発速度を制御することによつても任意に調節できる。

このように、本発明の方法によれば、2種の蒸発源と互いに逆向きの2個の開口部を有するマスクとを組み合せることによつて、单一の基板P上に両蒸着源と直角方向に向つて直線的に濃度分布の変化する2元系材料の蒸着膜を得ることができる。

なお、第15図イに示すように、開口部Ma,Mbを互いにその頂点を向い合せるようにして逆向きに配置した場合にも、やはり第15図ロに示すように両蒸発源と直角な方向に直線的な濃度分布を有する2元系材料の蒸着膜が得られる。

また、第16図に示すように、蒸発源を近づけることにより $r_2 = 0$ にして開口部MaとMbを連結させちようど1個の菱形状の開口となるようにしてもよいし、第17図に示すように、 h_1 と h_2 の比を変えることによつて開口部MaとMbの頂点が一致するようにしてもよい。なお、第17図において、開口部MaはMa'に等価であり、開口部MbはMb'に等価であることがわかる。このことからまた、開口部はMaとMb, MaとMb', Ma'과 Mb, Ma'과 Mb'のごとき任意の組合せとしてもよいことがわかる。

さらにまた、第18図に示すように、蒸発源A,Bを一直線上に配置し、開口部Ma,Mbを互いに逆向きにして蒸発源と平行方向に並べ設けてもよく、さらには、第19図に示すように、開口部MaとMbを背中合せに配置したものにおいて、両者をその所要長さ d_2 を越えて内方に延長し、全体として菱形をした単一開口を用いてもよい。

つぎに、本発明の方法にしたがつて成分濃度が直線的に変化する3元系材料の蒸着膜を得る場合についてのべる。

第20図イは、本発明の方法にしたがつて3種の蒸発源A,B,Oと単一の開口Moを有するマスクQとの組合せを用いて、単一の基板P上に3元系材料の蒸着膜を形成させる例を示している。ここで、蒸発源A,B,Oは三角形 $\alpha\beta\gamma$ の各辺をなすように配置されている。開口Moは上記の三角形 $\alpha\beta\gamma$ と相似する三角形 $a'b'c'$ の形をしている。また、基板Pは上記三角形 $a'b'c'$ と相似する三角形 $a'b'c$ を呈している。而して、三角形 $a'b'c$ と三角形 $a'b'c'$ との相似比は、 h_1/h_2 であり、三角形 $\alpha\beta\gamma$ と三角形 $a'b'c'$ との相似比は $h_1/(h_1-h_2)$ である。一例として、一辺の長さが10cmの正三角形基板を用い、 $h_1=30\text{cm}$, $h_2=15\text{cm}$ とすると、開口Moは一辺の長さが5cmの正三角形状のものとなり、各蒸発源の所要長さは10cmとなる。

このような条件のもとで、蒸発源A,B,Oから3種の材料を同時に蒸発させると、基板P上には、第20図ロに示すような濃度分布の3元系材料が蒸着される。すなわち、蒸発源Aに対しては三角形開口Moは a' を頂点とし $b'c'$ を底辺とする開口部Maとして働く、基板P上のA成分の濃度を $a'b$ 方向に直線的に変化せしめる。同様に蒸

11

発源B, Cに対しては開口Moはそれぞれb', c'を頂点とする開口部M_b, M_cとして働き、基板P上のB, O成分の濃度をそれぞれb_e, o_f方向に直線的に変化せしめる。

なお、蒸着は必ずしも3種の材料を同時に蒸発させて行なう必要はなく、順次にもしくは交番的に蒸発させるようにしてよいことはいうまでもない。また、基板Pの形状も正三角形に限るものではないことは1元系材料についての説明から容易に理解されるところである。このことは、ある特定の成分材料について濃度勾配をゆるやかにしてわずかな濃度変化による材料特性の差を調べる場合に有利である。

なお上記の説明においては、5種の蒸発源A, B, Oを三角形 $\alpha\beta\gamma$ の各辺の長さと等しく選んでいるため、各頂点位置で2種の蒸発源が互いに端部を接することになり、蒸発源が作りにくくなるきらいがある。これを避けるためには第21図に示すようにすればよい。すなわち、第21図は、本来三角形 $\alpha\beta\gamma$ 上に互いに端部を接して配置されていた蒸発源A, B, Oをそのままの長さでK倍($K \geq 1$)の三角形 $\alpha'\beta'\gamma'$ の各辺の中央部に移動させ、これに伴つて本来Moであつた開口をMo'のごとく($K+1$)/2倍に拡大した場合を示している。つまり、蒸発源A, B, Oを三角形 $\alpha'\beta'\gamma'$ 上にずらせたことにより、各蒸発源に対応する開口部の所要寸法は元の開口Moの寸法と変わらないが、その各頂点はそれぞれd', b', c'にすれば、全体としては拡大された開口Mo'となつてゐる。たとえば、蒸発源Aに対しては開口Mo'のうち三角形a''b''c''なる部分(これはMoと同一寸法)が所要の開口部Maとなる。このようにすれば、3種の蒸発源はその所要長さLの範囲内では互いに接触しなくなる。したがつて、各蒸発源の所要長さを十分確保することができ、製作が容易となる。

なお、上記の例においてK=3とすれば、開口Mo'の寸法はK=1のときの開口Moの所要寸法の2倍となる。したがつて、K>3とすれば、第22図に示すように、各蒸発源A, B, Oにに対してそれぞれ別々の開口部Ma, Mb, Mcをもつたマスクを用いることができる。

さらにまた、第23図に示すように、本来三角形 $\alpha\beta\gamma$ 上に配置されていた蒸発源A, B, Oをそのままの長さで逆向きの三角形 $\alpha'\beta'\gamma'$ 上に移

12

動させ、これに伴つて本来1個であつた開口Moの代りに各蒸発源A, B, Oにそれぞれ対応する3個の開口Ma, Mb, Mcを設けてよい。なお、この場合にも、3個の蒸着源が互いに接触しないようにするために各蒸発源を三角形 $\alpha'\beta'\gamma'$ の各辺よりいくぶん外方にずらせてやるのがよく、そのときはマスクの開口Ma, Mb, Mcも対応して外方にずらせてやればよい。

以上の考察から次のようことがわかる。すなわち、第24図に示すように、3種の蒸発源A₁, B₁, O₁と単一の開口M₁との組合せにより単一の基板P上に3種の材料を蒸着せしめる場合(つまり第20図の場合)において、開口をM₄へ移動されば、蒸発源はA₄, B₄, O₄へ移動し、M₅へ移動されればA₅, B₅, O₅へと移動する。したがつていま、A₁, B₁をそのままにしてO₁のみをC₄へ移してA₁, B₁, O₄なる蒸発源の組合せとすれば、開口A₁, B₁に対応するM₁とO₄に対応するM₄との2個の組合せとなる。この状態からさらに、A₁をA₅へ移してA₅, B₄, C₄なる蒸発源の組合せとすれば、開口の組合せはM₅, M₁, M₄の3個となる。そして、この組合せは第21図においてK=3ととつた場合に当る。同様に、蒸発源をA₄, B₆, O₅の組合せとするとときは、開口の組合せはM₄, M₆, M₅となり、これは第23図に示した場合に当る。

而して、今度は逆に開口の組合せをM₁, M₂のごとく先に設定すれば、蒸発源としてはA₁, A₂, B₁, B₂, O₁, O₂の6個の組合せを用いてもよろしいし、これらのうちから各材料につき任意の1個づつをとる3個の組合せとしてもよい。同様に、開口の組合せをM₁, M₂, M₄の3個とするときは、蒸発源としてはA₁, A₂, A₄, B₁, B₂, B₄, O₁, O₂, O₄のごとき9個の組合せとしてもよいし、これらのうちから各材料につき任意の2個づつをとる6個または任意の1個づつをとる3個の組合せとしてもよい。このように、開口の個数を増していくことにより、蒸発源の組合せ方は無数に増えていく。

なお、上記は3種の材料につき互いに同数の蒸発源を組合せる場合について示したが、各材料の蒸着量に差をもたせるときは、各材料についての蒸発源の数にも差をもたせることができる。例えば、第24図において、開口部としてはM₁とM₂の2個を用い、蒸発源としてはA, B成分に

13

ついては A_1, A_2, B_1, B_2 のごとく各2個づつを、C成分については O_1, O_2 のどちらか一方を用い、このO成分についての蒸発源の蒸発量をA, B成分のそれの2倍にしておけばよい。

以上、本発明の方法により1元系、2元系および3元系の材料を製造する場合について説明してきたが、本発明の方法はさらに4元系以上の多元系材料を得る場合にも適用できるものであることは容易に理解されよう。例えば、4元系の場合には3元系の蒸着膜の上に第4の材料を重ねて蒸着してもよく、あるいは4種の蒸発源と4個のくさび状開口部（もしくは四角形の開口部の各頂点位でもよい）との組合せを用いて同時に蒸着してもよい。なお、拡散処理の可能な系においては、蒸着後の熱処理により膜厚方向の組成の均一化を計ることもできる。

而して、本発明における直線状蒸発源としては、例えば所望の材料の線材そのものを直接加熱蒸発させるものでもよく、線状もしくはエイル状のヒータの表面に所望の材料を塗布、メッシュなどの方法により被覆したものを用いてもよく、あるいは繊状ヒータと所望の材料を捻り合せたものを用いてもよいし、幅のせまいポート型ヒータを用いてもよい。また、蒸着基板としてはガラスその他セラミック、金属板、シリコンや塩化ナトリウムのへき開面などを用いることができ、マスクとしてはモリブデンなどの金属板のほかガラスやセラミックなどを用いてもよい。

以下に本発明の実施例について述べる。

実施例 1

まず、 $Pb-In$ 2元合金系の状態図型濃度分布を有する試料を得る場合について述べる。

第15図イに示す配置構成において、 $h_1 = 30\text{ cm}$, $h_2 = 10\text{ cm}$, $d_1 = 9\text{ cm}$, $d_2 = 3\text{ cm}$, $\ell_1 = 2\text{ cm}$, $\ell_2 = 2\text{ cm}$, $r_1 = 9\text{ cm}$, $r_2 = 3\text{ cm}$ とし、蒸発源A, Bとしては長さ5cm、幅3mmの帯状のポート型ヒータを用い、基板Pにはスライドガラスを用い、マスクQにはモリブデン板を用いた。ポートA, Bにはそれぞれ純度99.999%の鉛塊、インジウム塊を重量で原子量比(207:115)となるように秤量して挿入し、ベルジャー内を 10^{-6} mmHg 程度の真空中に排気した。この状態でまずボンバードを行つて基板表面を清浄にしてから、ポートA, Bのヒーター抵抗に直

14

流または交流を徐々に流して予備加熱を行ない、ポート内の鉛塊またはインジウム塊が溶けてポート上に均一に拡がつてから、予めマスクの開口部 Ma, Mb を塞いでいたシャッターを開くと共に、ヒータ電流をほぼ一定に保つて、蒸着を行つた。ついで、ポート上の材料がほぼ完全に消失するのを見計つて、ヒータ電流を断ち、基板温度が室温に戻るのを待つてから、真空を破つて基板Pを取り出し、さらにこれを電気炉に入れて $1 \times 10^{-6}\text{ mmHg}$ 程度の真空中で $150^\circ\text{C} \times 2$ 時間の拡散熱処理を行つた。

かくして得られた蒸着膜を基板ごと長手方向に適当な間隔で切り離し、各小片について Sioan 社製のオングストロメータで膜厚分布を、X線マイクロアナライザーで合金組成比(原子%)を、デバイシエラーX線分析法で結晶構造の固定を、さらに四端子抵抗法により超電導臨界温度 T_c をそれぞれ測定した。その結果、蒸着膜の濃度分布は第25図イに示すように非常に良好な直線性を示した。また、結晶の格子定数や軸比の変化は第25図ロに示したとおりであり、臨界温度 T_c の変化は第25図ハに示すとおりであつた。このように、得られた蒸着膜中の各成分の濃度分布は基板の長手方向(つまり蒸発源と直角な方向)の位置と直線的な比例関係にある。

実施例 2

つきに、 $Pb-In-Sn$ の3元状態図型濃度分布の試料を得る場合について述べる。

第21図イに示す配置構成において、 $b_1 = 30\text{ cm}$, $h_2 = 15\text{ cm}$ とし、基板Pとしては一边の長さが10cmの正三角形のガラス板を用い、またマスクとしては一边の長さが5.5cmの正三角形開口 Mo' を有するモリブデン板を用いた。また、蒸発源A, B, Cとしては、それぞれ長さ11cm、幅3mmのポート型ヒータを用い、これを一边の長さが12cmの正三角形 $\alpha\beta\gamma$ の各辺の中央部に配置した。ポートA, B, Cにはそれぞれ純度99.999%の In, Pb, Sn を重量比がそれらの原子量比(115:207:119)と等しくなるように秤量して挿入し、以下は前記実施例と同じにして蒸着および熱処理を行なつた。

その結果得られた蒸着膜の濃度分布は第26図に示すように通常の三元状態図のものと非常に良く一致している。なお、第26図中の数字は各組

15

成比における超電導臨界温度を測定した結果を示している。

以上詳説したところから明らかのように、本発明の方法によれば、1個または複数個の直線状蒸発源とこれらの蒸発源の長手方向に平行な開口幅⁵が直線的に変化する1個または複数個の開口を有するマスクとを用いることによつて、基板上に各蒸発源と直角な方向に直線的な蒸着量変化を有する単元系もしくは複元系の材料を得ることができるものであり、従来の半陰影を用いる方法とは原理的に異なるものである。したがつて、蒸発源としてはある所要の長さ以上あればいかなる長さのものでもよいので蒸発源の製作が容易であり、また基板の形状や蒸発源の配置の自由度も大となる等の長所を有するものである。¹⁰

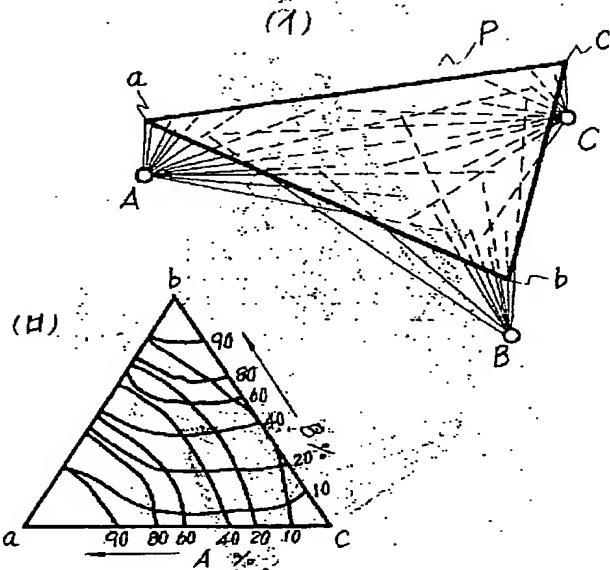
16

なお、本発明の方法は、単に合金試料の作成にのみ用いられるものではなく、通常蒸着の可能なすべての材料の任意の組合せについて適用できるものであることはいうまでもない。

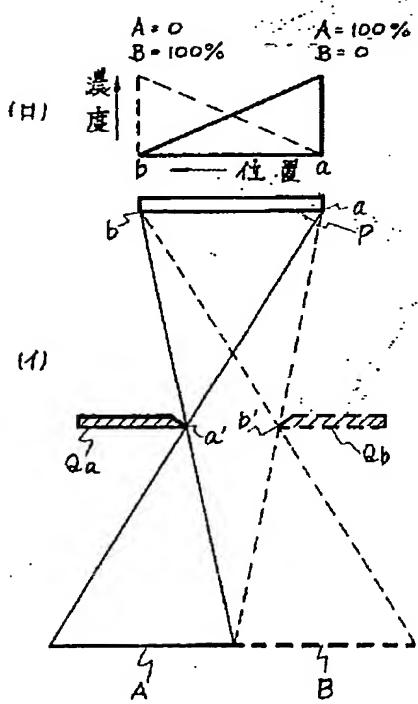
⑦特許請求の範囲

1 1個または複数個の直線状蒸発源と单一の蒸着基板との間に各対応する蒸発源と平行な方向に測つた開口幅が直線的に変化するような1個または複数個の三角形状もしくはくさび状の開口部を有するマスクを設け、前記の各蒸発源からの蒸発物質を上記の各対応する開口部を通して前記の基板上に蒸着せしめることにより、前記の基板上に前記の各蒸発源と直角な方向に直線的に蒸着膜厚もしくは成分濃度の変化する蒸着膜を得ることを特徴とする単元系もしくは複元系材料の製造方法。¹⁵

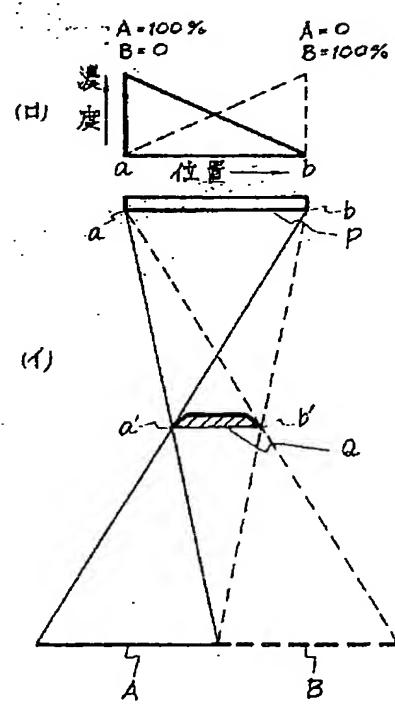
第1図



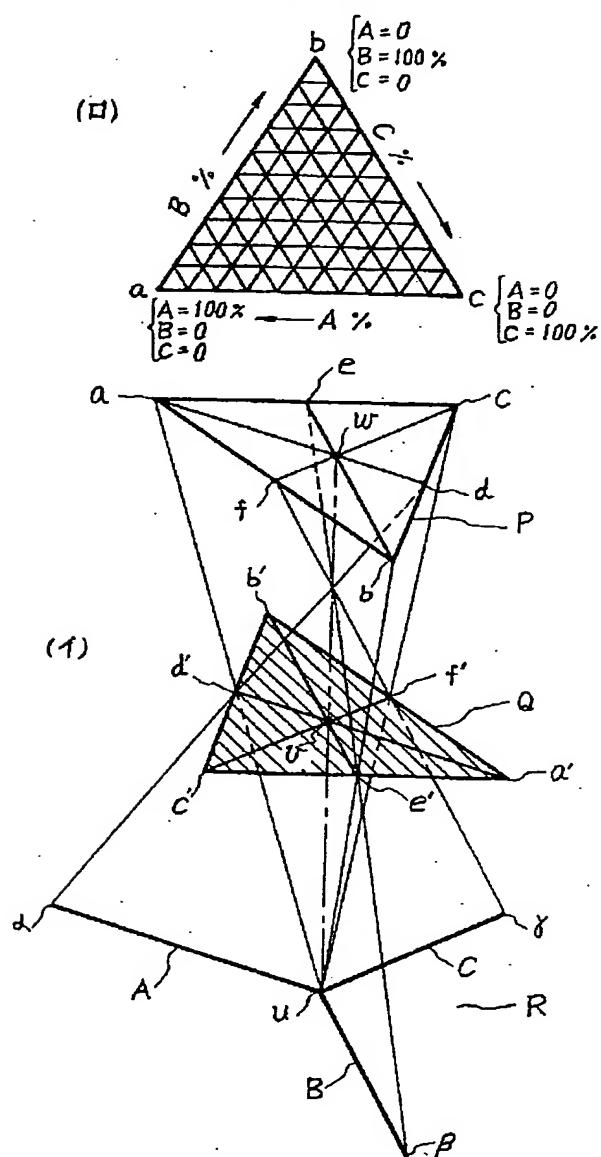
第2図



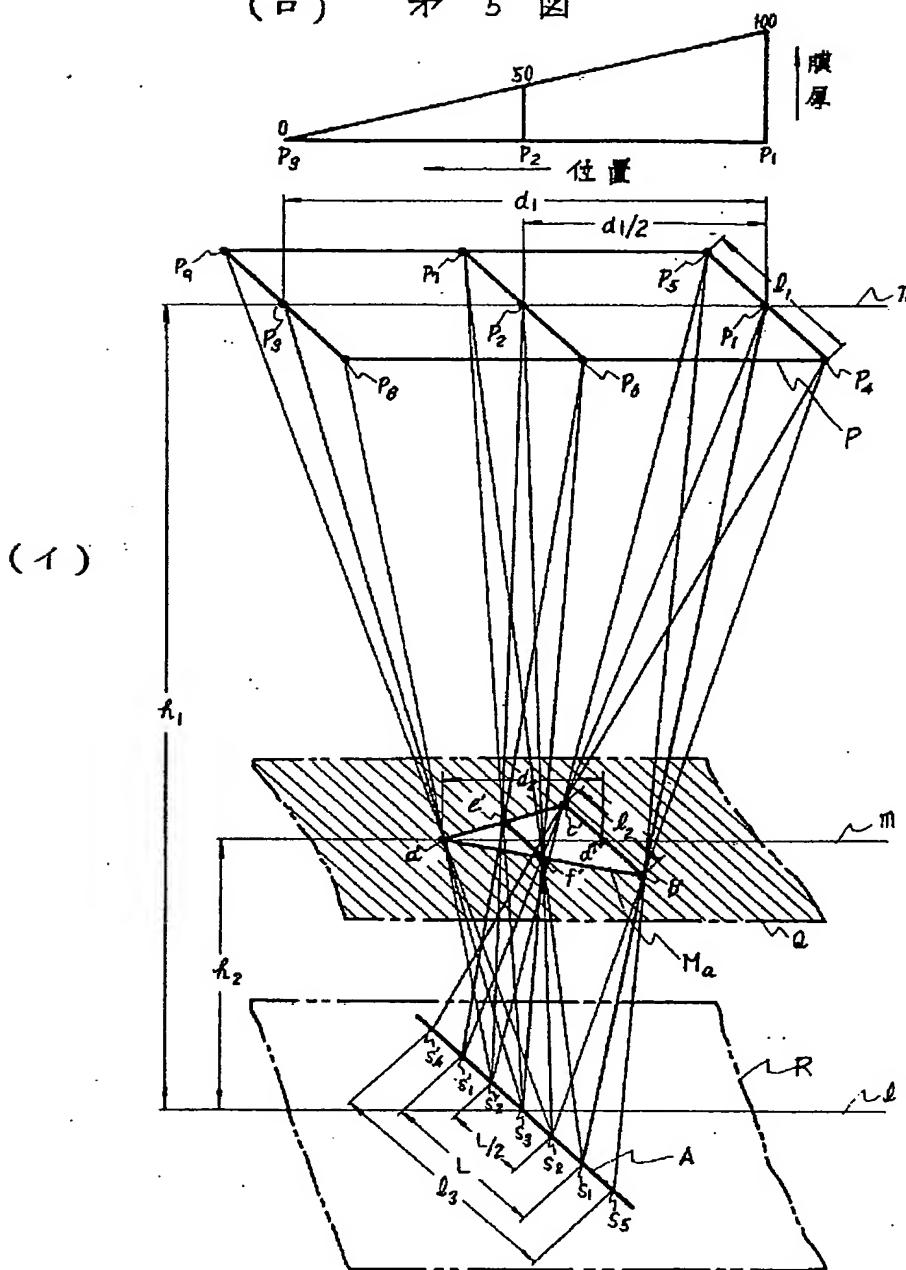
第3図



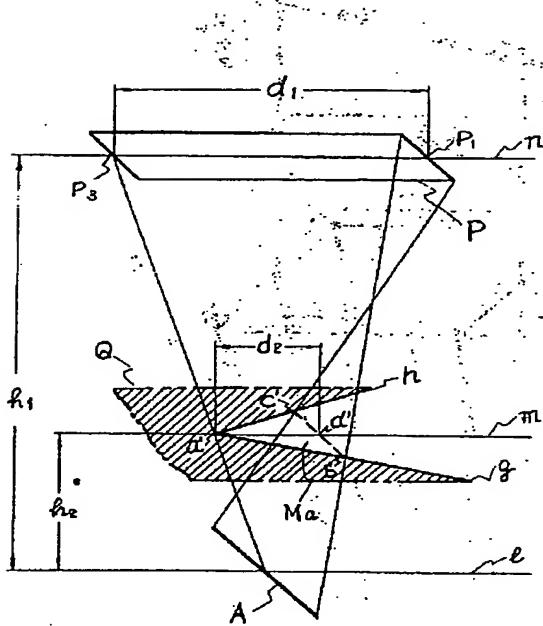
*4 図



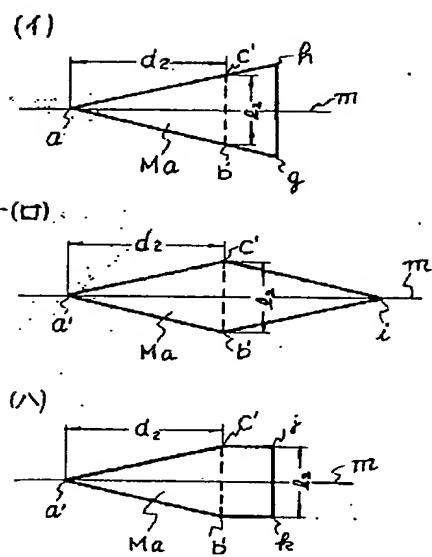
(口) * 5 図



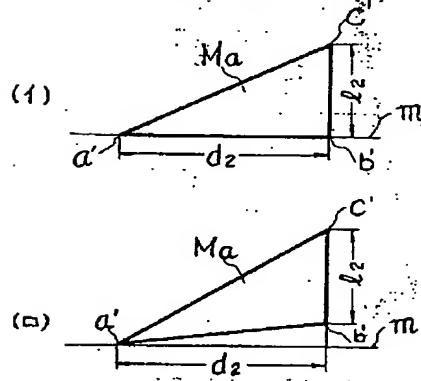
*6 図



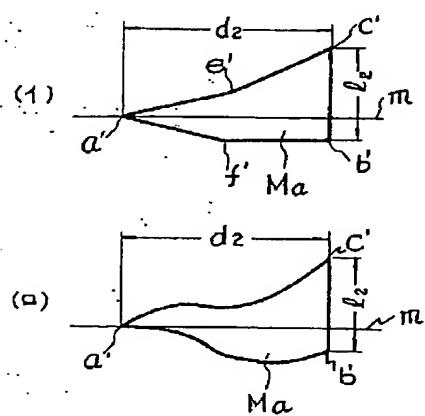
*7 図



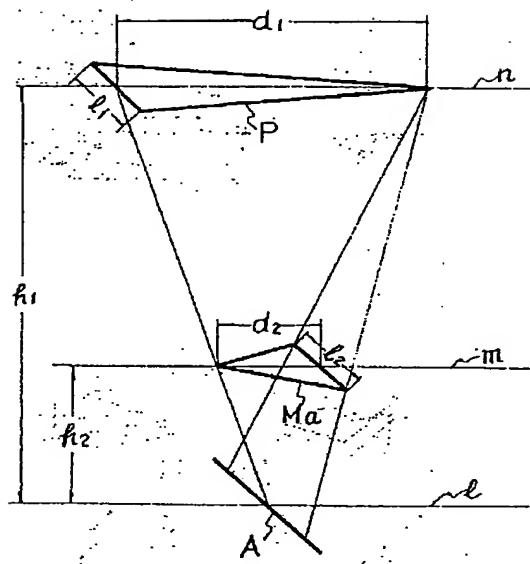
*8 図



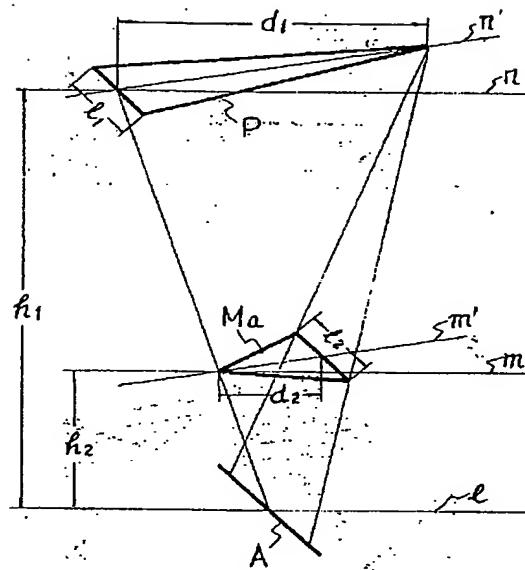
*9 図



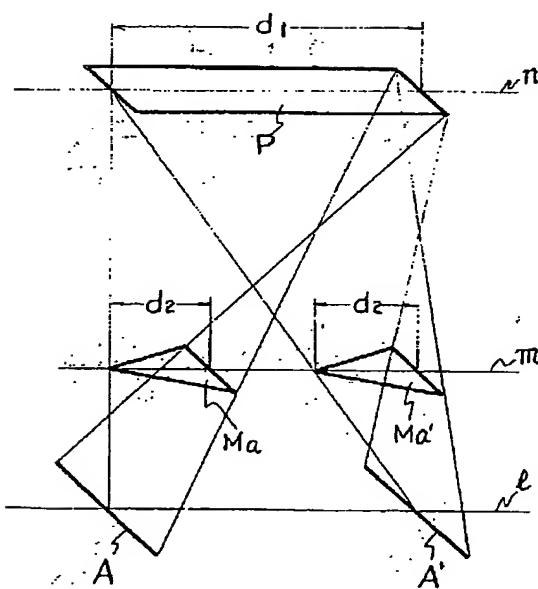
第10図



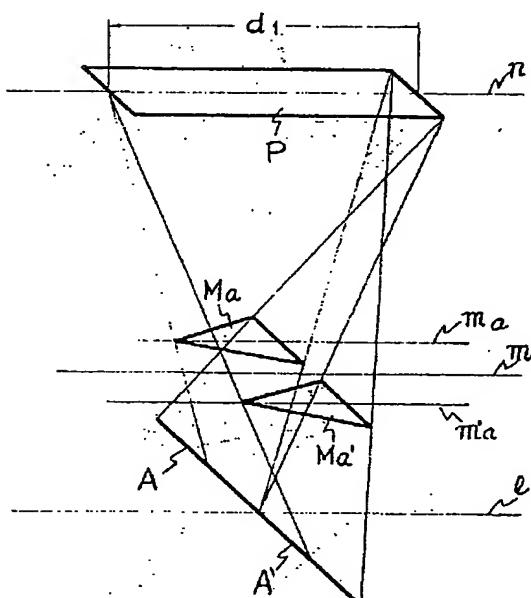
第11図



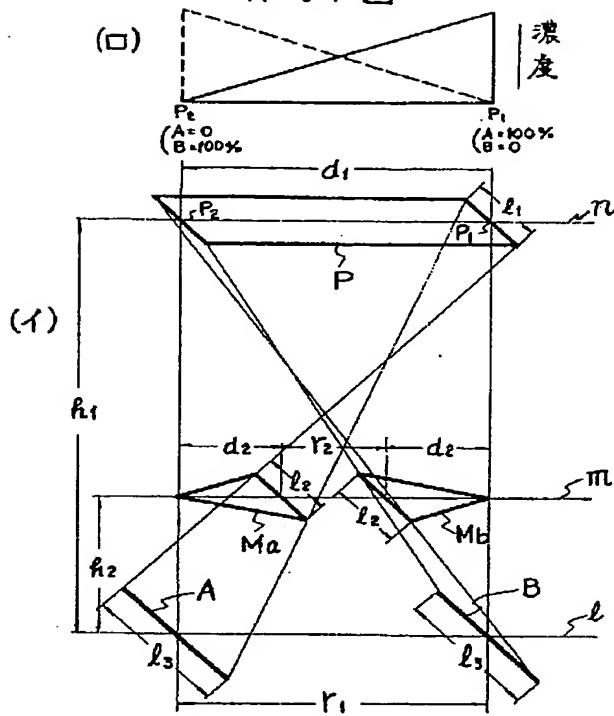
第12図



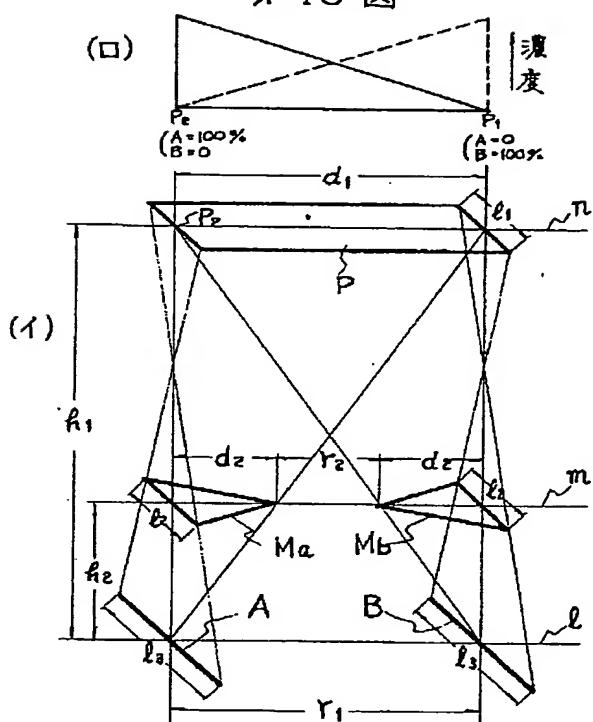
第13図



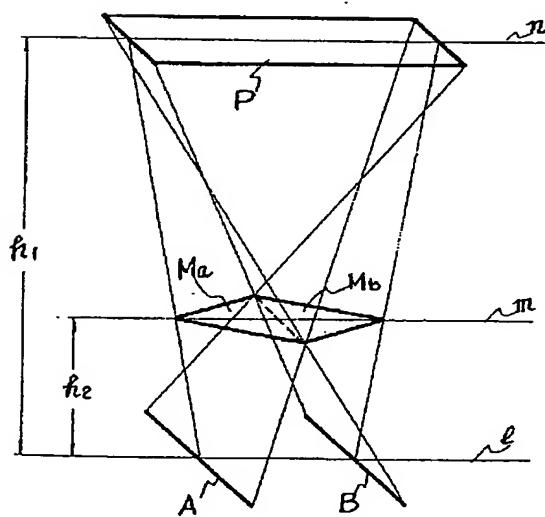
第14図



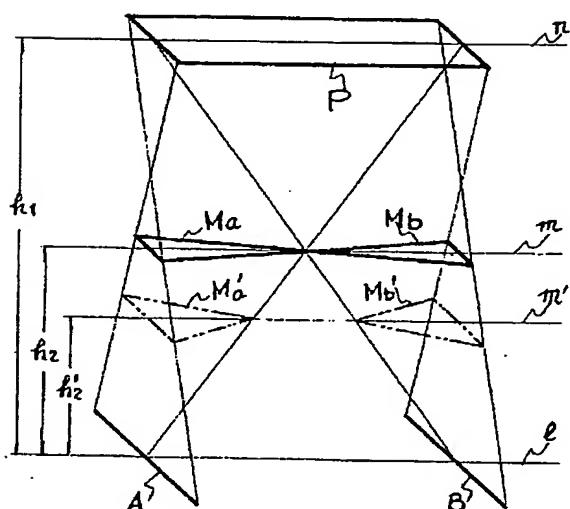
第15図



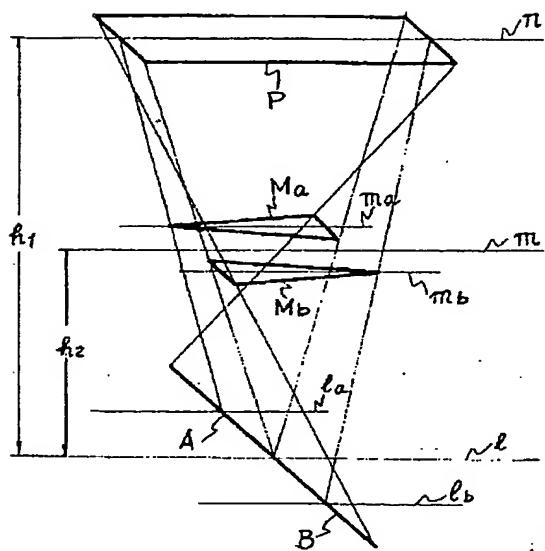
第16図



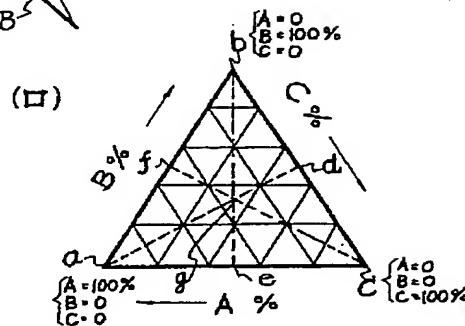
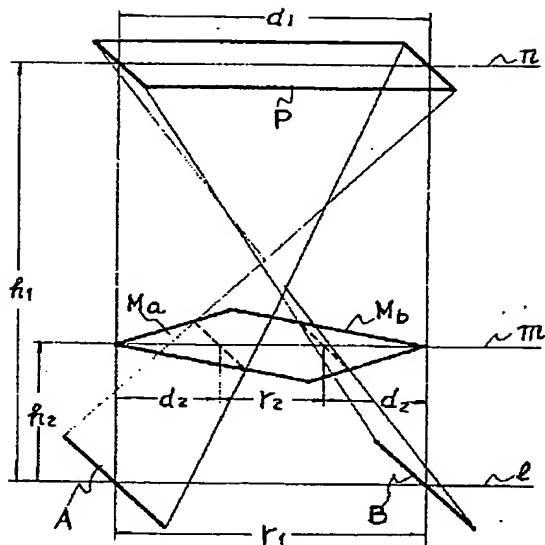
第17図



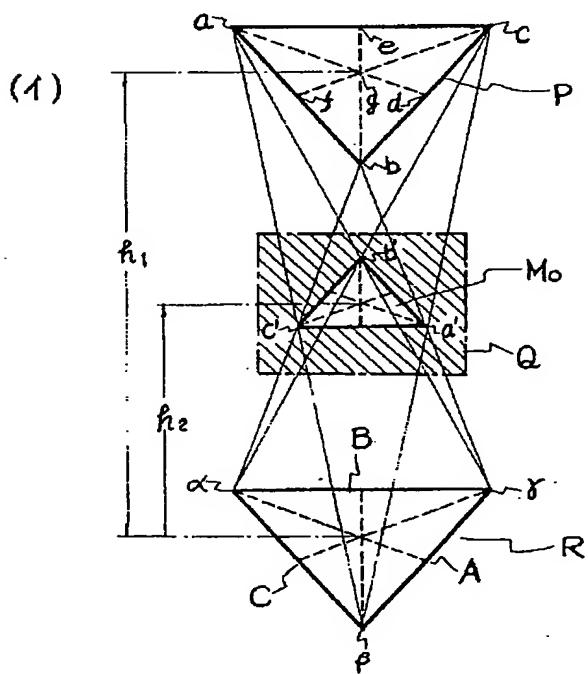
*18図



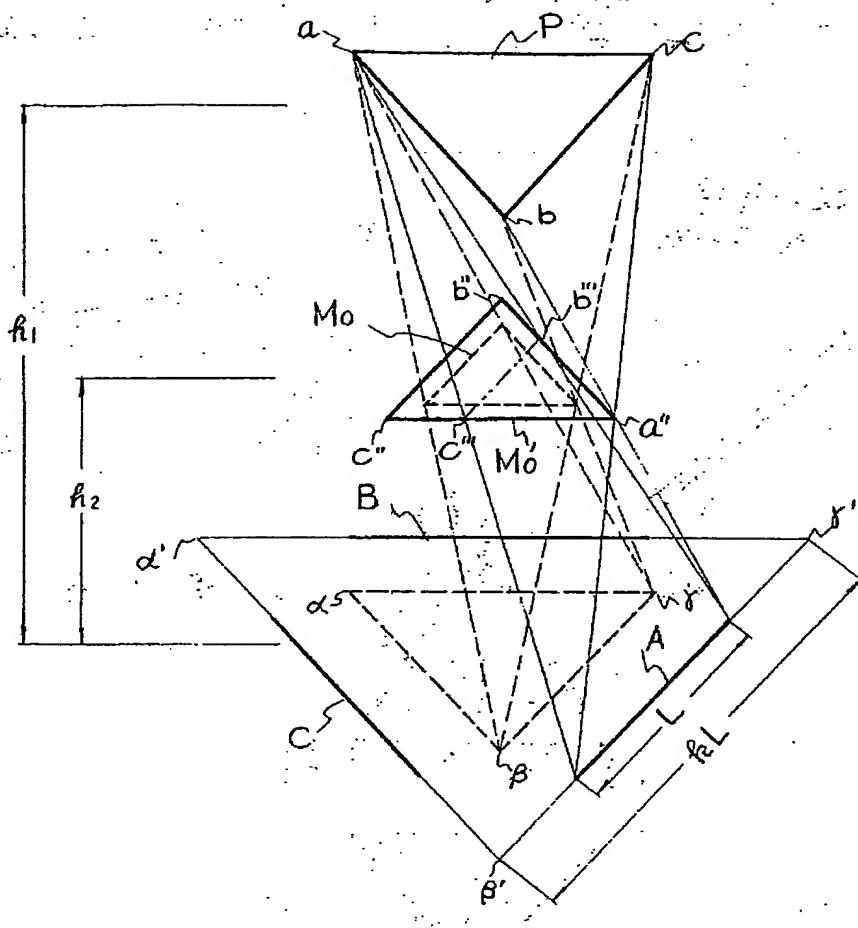
*19図



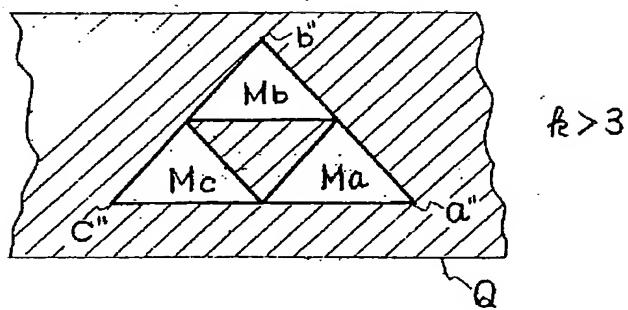
*20図



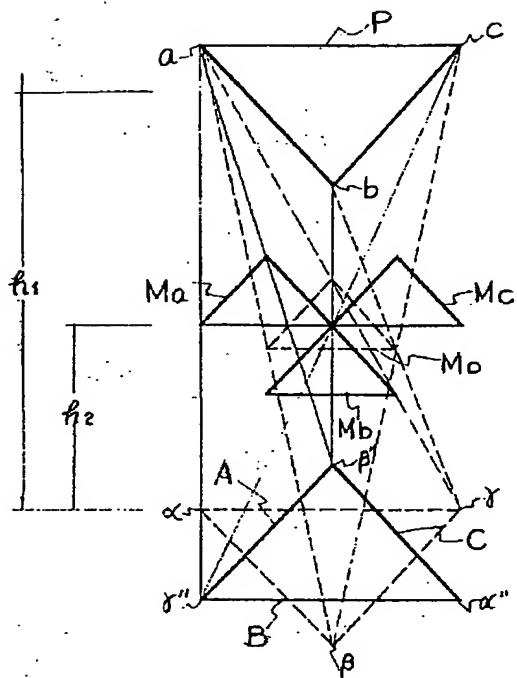
米21圖



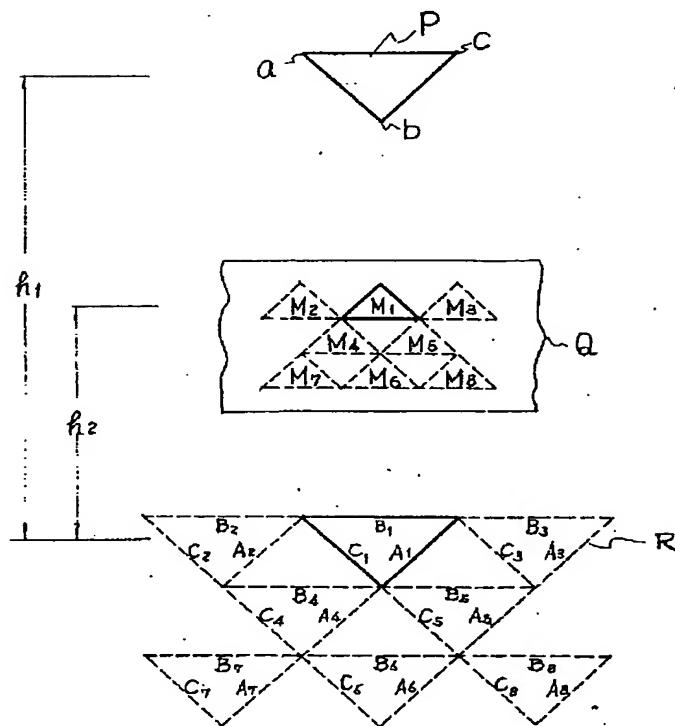
22 図



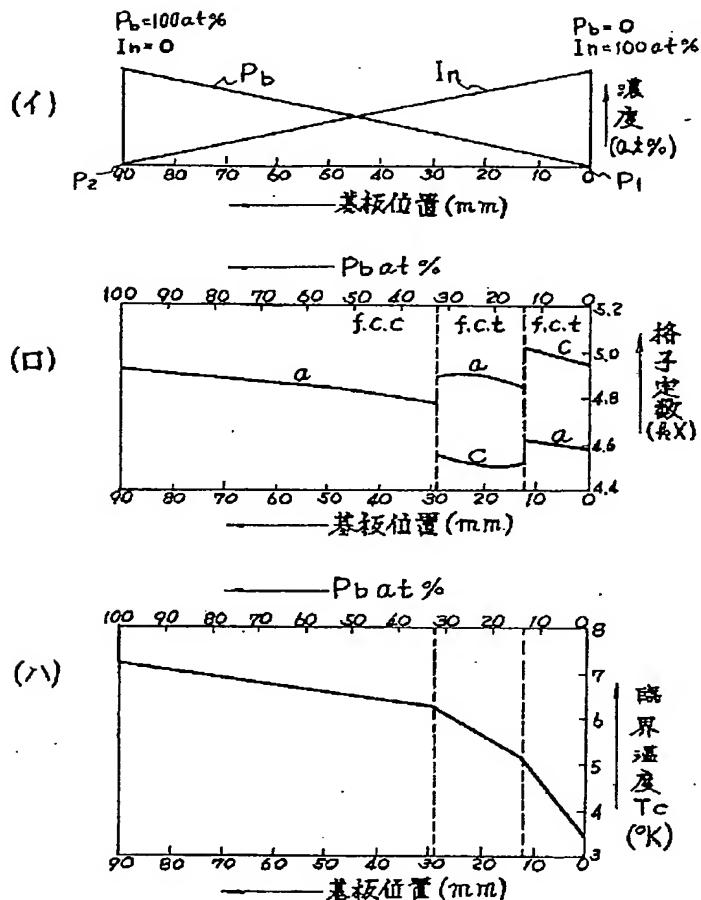
* 23 図



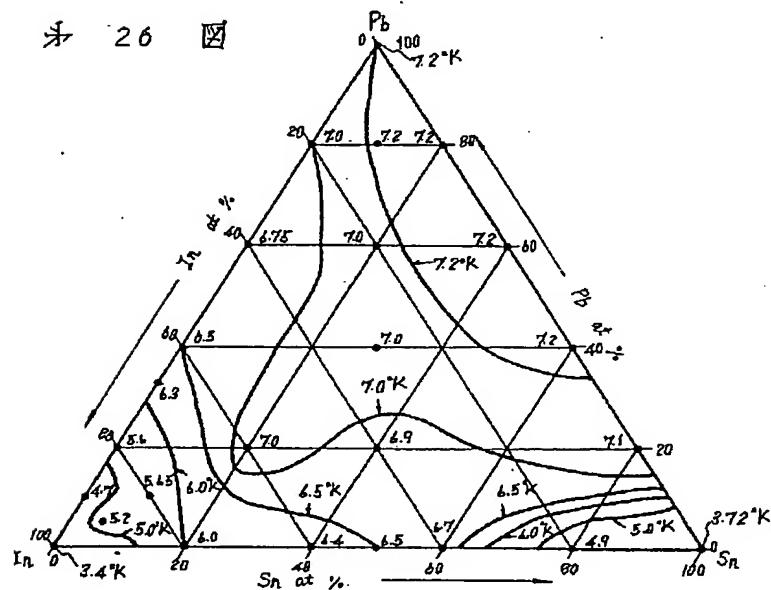
* 24 図



第25図



第26図



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.